

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/053015 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09K 5/20, 5/10, H01M 8/04

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013633

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Dezember 2003 (03.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 58 385.4 12. Dezember 2002 (12.12.2002) DE

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WENDEROTH, Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Str. 13, 69488 Birkenau (DE). FLAIG, Birgit [DE/DE]; Heinrich-Lanz-Str. 12a, 67259 Beindersheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: COOLANT BASED ON AZOLE DERIVATIVES CONTAINING 1,3-PROPANEDIOL FOR FUEL CELL COOLING SYSTEMS

**WO 2004/053015 A1**

(54) Bezeichnung: KÜHLMITTEL AUF BASIS VON 1,3-PROPANEDIOL ENTHALTEND AZOLERIVATE FÜR BRENNSTOFFZELLEN-KÜHLSYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to an anti-freeze concentrate for the cooling systems of fuel cell drives, from which ready-to-use aqueous coolant compositions with a maximum conductivity of 50 ?S/cm can be produced, based on 1,3-propanediol or mixtures of 1,3-propanediol with alkylene glycols and/or derivatives thereof, comprising one or more five-membered heterocyclic compounds (azole derivatives) with two or three heteroatoms from the group nitrogen or sulphur which comprise no or a maximum of one sulphur atoms and which can have an aromatic or saturated six-membered annelated ring.

(57) Zusammenfassung: Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsferige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm resultieren, auf Basis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten, enthalten eine oder mehrere fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen (Azolderivate) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können.

Kühlmittel auf Basis von 1,3-Propandiol enthaltend Azolderivate für Brennstoffzellen-Kühlsysteme

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten, welche spezielle Azolderivate als Korrosionsinhibitoren enthalten.

10

Brennstoffzellen für den mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen müssen auch bei niedrigen Außentemperaturen von bis zu etwa -40°C betrieben werden können. Ein frostgeschützter Kühlmittelkreislauf ist deshalb unerlässlich.

15

Die Verwendung von bei Verbrennungsmotoren eingesetzten herkömmlichen Kühlerschutzmitteln wäre bei Brennstoffzellen ohne eine vollständige elektrische Isolierung der Kühlkanäle nicht möglich, da diese Mittel wegen der darin als Korrosionsinhibitoren enthaltenen Salze und ionisierbaren Verbindungen eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit haben, was die Funktion der Brennstoffzelle negativ beeinträchtigen würde.

20

Die DE-A 198 02 490 (1) beschreibt Brennstoffzellen mit einem frostgeschützten Kühlkreislauf, bei dem als Kühlmittel eine paraffinische Isomerenmischung mit einem Pour Point von kleiner als -40°C verwendet wird. Nachteilig ist jedoch die Brennbarkeit eines solchen Kühlmittels.

25

Aus der EP-A 1 009 050 (2) ist ein Brennstoffzellensystem für Automobile bekannt, bei dem als Kühlmedium Luft verwendet wird. Nachteilig ist dabei allerdings, daß Luft bekanntlich ein schlechterer Wärmeleiter als ein flüssiges Kühlmedium ist.

30

Die WO 00/17951 (3) beschreibt ein Kühlsystem für Brennstoffzellen, bei dem als Kühlmittel ein reines Monoethylenglykol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:1 ohne Additive eingesetzt wird. Da wegen fehlender Korrosionsinhibitoren keinerlei Korrosionsschutz gegenüber den im Kühlsystem vorhandenen Metallen vorhanden wäre, enthält der Kühlkreislauf eine Ionenaustauscher-Einheit, um die Reinheit des Kühlmittels zu erhalten und um längere Zeit eine niedrige spezifische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wodurch Kurzschlüsse und Korrosion verhindert werden.

35

Als geeignete Ionenaustauscher werden anionische Harze wie zum Beispiel vom stark alkalischen Hydroxyl-Typ und kationische Harze wie zum Beispiel auf Sulfonsäuregruppen-Basis sowie andere Filtrationseinheiten wie zum Beispiel Aktivkohlefilter genannt.

Der Aufbau und die Funktionsweise einer Brennstoffzelle für Automobile, insbesondere einer Brennstoffzelle mit elektronenleitender Elektrolytmembran („PEM-Brennstoffzelle“, „polymer electrolyte membrane fuel cell“) ist in (3) exemplarisch beschrieben, wobei als bevorzugte Metallkomponente im Kühlkreislauf (Kühler) Aluminium bevorzugt wird.

5

Die WO 02/055630 (4) beschreibt Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben auf Glykol-Basis, die ortho-Kieselsäureester als Korrosionsinhibitoren enthalten.

Die WO 02/073727 (5) beschreibt nicht-toxische Brennstoffzellenkühlmittel auf Basis von

10 1,3-Propandiol in Wasser ohne Additive.

Der Einsatz von Azolderivaten wie Benzimidazol, Benzotriazol oder Tolutriazol als Korrosionsinhibitoren in Kühlerschutzmitteln für herkömmliche, mit Otto- oder Dieselkraftstoff betriebene Verbrennungsmotoren ist seit langem bekannt, beispielsweise aus: G. Reinhard et al., „Aktiver 15 Korrosionsschutz in wässrigen Medien“, S. 87-98, expert-Verlag 1995 (ISBN 3-8169-1265-6).

Die Verwendung von derartigen Azolderivaten in Kühlmitteln auf Basis von Alky lenglykolen oder deren Derivaten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben ist in der deutschen Patentanmeldung Az. 101 28 530.2 (6) beschrieben.

20

Ein Hauptproblem bei Kühlsystemen in Brennstoffzellenantrieben ist die Aufrechterhaltung einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Kühlmittels, um eine sichere und störungsfreie Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten und dauerhaft Kurzschlüsse und Korrosion zu verhindern.

25

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Zeitdauer für eine niedrige elektrische Leitfähigkeit in einem Kühl system auf Basis 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alky lenglykolen und/oder deren Derivaten, auch und insbesondere wenn es gemäß (3) einen integrierten Ionenaustauscher enthält, durch die Zugabe geringer Mengen von Azolderivaten deutlich verlängern lässt. Dies bietet für die Praxis den Vorteil, daß sich die Zeitintervalle zwischen zwei Kühlmittelwechseln bei Brennstoffzellenantrieben weiter ausdehnen lassen, was insbesondere im Automobilsektor von Interesse ist.

30

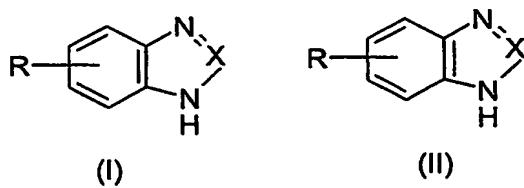
Demgemäß wurden Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm resultieren, auf Basis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alky lenglykolen und/oder deren Derivaten gefunden, welche eine oder mehrere fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen (Azolderivate) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und

welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können, enthalten.

Bevorzugt werden hierbei Gefrierschutzmittelkonzentrate, welche insgesamt 0,05 bis 5 Gew.-%, 5 insbesondere 0,075 bis 2,5 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1 Gew.-% der genannten Azolderivate enthalten.

Diese fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Azolderivate) enthalten als Heteroatome üblicherweise zwei N-Atome und kein S-Atom, 3 N-Atome und kein 10 S-Atom oder ein N-Atom und ein S-Atom.

Bevorzugte Gruppen der genannten Azolderivate sind anellierte Imidazole und anellierte 1,2,3-Triazole der allgemeinen Formel (I) oder (II),



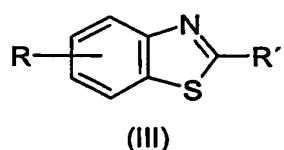
15

in denen die Variable R Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeutet und die Variable X ein Stickstoffatom oder die Gruppierung C-H bezeichnet.

Typische Beispiele für Azolderivate der allgemeinen Formel (I) sind Benzimidazol

20 (X = C-H, R = H), Benzotriazol (X = N, R = H) und Tolutriazol (Tolyltriazol) (X = N, R = CH<sub>3</sub>). Ein typisches Beispiel für ein Azolderivat der allgemeinen Formel (II) ist hydriertes 1,2,3-Tolutriazol (Tolyltriazol) (X = N, R = CH<sub>3</sub>).

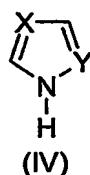
Eine weitere bevorzugte Gruppe der genannten Azolderivate sind Benzthiazole der allgemeinen 25 Formel (III)



30 in der die Variable R die oben genannte Bedeutung hat und die Variable R' Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder insbesondere die Mercaptogruppe (-SH) bezeichnet. Ein typisches Beispiel für ein Azolderivat der allgemeinen Formel (III) ist 2-Mercaptobenzthiazol.

## 4

Weiterhin werden nicht-anellierte Azolderivate der allgemeinen Formel (IV)



- 5 in der die Variablen X und Y zusammen zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und eine Gruppierung C-H bezeichnen, beispielsweise 1H-1,2,4-Triazol (X = Y = N) oder Imidazol (X = N, Y = C-H) bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt werden für die vorliegende Erfindung als Azolderivate Benzimidazol,  
10 Benzotriazol, Tolutriazol, hydriertes Tolutriazol, 1H-1,2,4-Triazol oder Mischungen hieraus.

Die genannten Azolderivate sind kommerziell verfügbar oder nach gängigen Methoden herstellbar. Hydrierte Benzotriazole wie hydriertes Tolutriazol sind ebenfalls gemäß DE-A 19 48 794 (7) zugänglich und auch kommerziell verfügbar.

- 15 Neben den genannten Azolderivaten enthalten die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate vorzugsweise zusätzlich ortho-Kieselsäureester, wie sie in (4) beschrieben werden. Typische Beispiele für derartige ortho-Kieselsäureester sind Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxy-silan. Bevorzugt werden hierbei Gefrierschutzmittelkonzentrate, insbesondere solche mit einem  
20 Gehalt an insgesamt 0,05 bis 5 Gew.-% der genannten Azolderivate, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm Silizium, insbesondere 25 bis 500 Gew.-ppm Silizium, resultieren.

Aus den erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentraten lassen sich durch Verdünnen mit  
25 ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm, die im wesentlichen aus

- (a) 10 bis 90 Gew.-% 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten,
- 30 (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,
- (c) 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,0075 bis 2,5 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 1 Gew.-%, der genannten Azolderivaten, und

- (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern

bestehen, herstellen. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 100 Gew.-%.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus

- (a) 10 bis 90 Gew.-% 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkyenglykolen und/oder deren Derivaten,

10

- (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,

- (c) 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,0075 bis 2,5 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 1 Gew.-%, der genannten Azolderivaten, und

15

- (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern

bestehen und die durch Verdünnen der genannten Gefrierschutzmittelkonzentren mit ionenfreiem Wasser erhältlich sind. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 100 Gew.-%.

20

Die erfindungsgemäß gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen weisen eine anfängliche elektrische Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm, insbesondere 25 µS/cm, vorzugsweise 10 µS/cm, vor allem 5 µS/cm oder weniger, auf. Die Leitfähigkeit wird im Dauerbetrieb des Brennstoffzellenantriebes über mehrere Wochen oder Monate auf diesem niedrigen

25 Niveau gehalten, insbesondere wenn im Brennstoffzellenantrieb ein Kühlsystem mit integriertem Ionenaustauscher verwendet wird.

Der pH-Wert der erfindungsgemäß gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen fällt über die Betriebsdauer deutlich langsamer ab als bei nicht mit den genannten Azol-30 derivaten additivierten Kühlflüssigkeiten. Der pH-Wert liegt üblicherweise im Bereich von 4,5 bis 7 bei frischen erfindungsgemäß Kühlmittelzusammensetzungen und fällt im Dauerbetrieb meist bis auf 3,5 ab. Das zum Verdünnen verwendete ionenfreie Wasser kann reines destilliertes oder bidestilliertes Wasser oder beispielsweise durch Ionenaustausch entionisiertes Wasser sein.

35

Das bevorzugte Gew.-Mischungsverhältnis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkyenglykolen und/oder deren Derivaten zu Wasser in den gebrauchsferti-

gen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen beträgt 20:80 bis 80:20, insbesondere 25:75 bis 75:25, vorzugsweise 65:35 bis 35:65, vor allem 60:40 bis 40:60.

Es können auch Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykol-Komponenten und/oder Derivaten hiervon verwendet werden, insbesondere mit Monoethylenglykol, daneben aber auch mit Monopropylenglykol (= 1,2-Propandiol), Polyglykolen, Glykolethern oder Glycerin. Bevorzugt werden hierbei solche Mischungen mit einem Gehalt an 1,3-Propandiol von mehr als 50 Gew.-%, insbesondere von mehr als 80 Gew.-%, vor allem von mehr als 95 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate selbst, aus denen die beschriebenen gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen resultieren, lassen sich durch Auflösen der genannten Azolderivate in 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten, die wasserfrei oder mit einem geringen Gehalt an Wasser (etwa bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-%) eingesetzt werden können,  
15 herstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Azolderivaten) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können, zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten.  
25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge.  
30 Die erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen können auch in Brennstoffzellenaggregaten gemäß WO 02/063707 (8) oder gemäß der deutschen Patentanmeldung ,Az. 102 01 276.8 (9) eingesetzt werden, in denen das Kühlmedium zur Verhinderung von Korrosion zusätzlich elektrochemisch oder mit einem flüssigen Entionisierungsmittel entionisiert wird.  
35 Beispiele

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken. Die erfindungsgemäßen Kühlmittel-zusammensetzungen wurden in dem nachfolgend be-

schriebenen Test bezüglich ihrer Eignung für Kühlssysteme von Brennstoffzellenantrieben geprüft:

**Versuchsbeschreibung:**

5

Fünf Aluminium-Prüfmetalle (vakuumgelötetes Al, Bezeichnung: EN-AW 3005, einseitig lotplattiert mit 10 Gew.-% EN-AW 4045; Abmessungen: 58x26x0,35 mm mit einer Bohrung von 7 mm Durchmesser) wurden gewogen, mittels einer Kunststoffschraube mit Mutter und Teflonscheiben nichtleitend verbunden und auf zwei Teflonständern in ein 1 l Becherglas mit Schliff und Glas-

10 deckel gestellt. Anschließend wurden 1000 ml Testflüssigkeit eingefüllt. Das Becherglas wurde mit dem Glasdeckel luftdicht verschlossen, auf 88°C aufgeheizt, und die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei Testbeginn sowie in wöchentlichen Abständen an einer zuvor entnommenen Flüssigkeitsprobe bei Raumtemperatur gemessen (Leitfähigkeitsmessgerät LF 530 der Firma WTW/Weilheim). Nach dem Beenden der  
15 Tests wurden die Aluminiumproben visuell beurteilt und nach dem Beizen mit wässriger Chromsäure/Phosphorsäure gemäß ASTM D 1384-94 gravimetrisch ausgewertet.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Sie zeigen, daß auch nach einer Versuchsdauer von 28 Tagen bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 im Rahmen der Schwan-

20 kungsbreite seit Versuchsbeginn praktisch kein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden konnte; die Werte lagen immer noch unter 5 µS/cm und waren damit den Formulierungen gemäß (6) mindestens ebenbürtig.

Bei den Versuchen trat keine bzw. keine nennenswerte Korrosion an den geprüften Aluminium-

25 Proben auf

Tabelle 1:

Kühlmittel-Zusammensetzung:	Beispiel 1:	Beispiel 2:	Tabelle 2, Beispiel 2 aus (6) (zum Vergleich):
	60 Vol.-% 1,3-Propanediol 40 Vol.-% Wasser 0,1 Gew.-% Benzotriazol	60 Vol.-% 1,3-Propanediol 40 Vol.-% Wasser 0,1 Gew.-% Benzotriazol 742 Gew.-ppm Tetraethoxysilan	60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser 0,1 Gew.-% Benzotriazol 742 Gew.-ppm Tetraethoxysilan
Elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]			
Testbeginn:	2,9	3,4	3,2
nach 7 Tagen:	3,4	3,3	5,6
nach 14 Tagen:	3,4	3,1	5,2
nach 21 Tagen:	3,5	3,3	
nach 28 Tagen:	3,3	2,8	6,9
pH-Wert			
Testbeginn:	5,3	5,5	5,0
Testende:	4,5	4,6	4,9
Aussehen Aluminiumproben nach dem Test:			fast unverändert (Testende: 77 Tage)
Gewichtsänderung [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ] nach dem Beizen:			fast unverändert (Testende: 77 Tage)
1	-0,01	$\pm 0,00$	-0,02
2	-0,01	-0,01	-0,02
3	-0,01	-0,01	-0,04
4	-0,01	-0,01	-0,04
5	-0,03	-0,03	-0,04
Mittelwert der Proben	-0,01	-0,01	-0,03
Lösung nach Testende	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar

Bei der Mischung aus 1,3-Propandiol und Wasser entspricht das Vol.-Verhältnis von 60:40 einem Gew.-Verhältnis von 62,5:37,5.

Bei dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 wurde der ortho-Kieselsäureester so dosiert, daß in der Kühlflüssigkeit ein Silizium-Gehalt von 100 Gew.-ppm vorlag

## Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm resultieren, auf Basis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten, enthaltend eine oder mehrere fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen (Azolderivate) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können.  
10
2. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach Anspruch 1, enthaltend insgesamt 0,05 bis 5 Gew.-% der Azolderivate.
- 15 3. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Azolderivate Benzimidazol, Benzotriazol, Tolutriazol, 1H-1,2,4-Triazol und/oder hydriertes Tolutriazol.
- 20 4. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend neben den Azolderivaten zusätzlich ortho-Kiesel-säureester, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm resultieren.
- 25 5. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 4, aus welchen durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm, die im wesentlichen aus  
30 (a) 10 bis 90 Gew.-% 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten,  
(b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,  
(c) 0,005 bis 5 Gew.-% der Azolderivate und  
35 (d) gegebenenfalls ortho-Kiesel-säureestern bestehen,

resultieren.

6. Gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus

5

- (a) 10 bis 90 Gew.-% 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten,
- (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,
- 10 (c) 0,005 bis 5 Gew.-% der Azolderivate und
- (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern bestehen,

15 erhältlich durch Verdünnen von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit ionenfreiem Wasser.

7. Verwendung von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Azolderivaten) mit 2 oder 20 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können, zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühl-systeme in Brennstoffzellenantrieben auf Basis von 1,3-Propandiol oder Mischungen von 1,3-Propandiol mit Alkylenglykolen und/oder deren Derivaten.

25 8. Verwendung von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß Anspruch 7 zur Herstellung von gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13633

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C09K5/20 C09K5/10 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C09K H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/055759 A (SHELL INT RESEARCH) 18 July 2002 (2002-07-18)	1-3,5-8
Y	page 5, line 1 - line 29 page 9, line 23 - page 10, line 9; claims 5-7	4
Y	WO 02/055630 A (BASF AG ; FIDORRA UWE (DE); BERGEMANN MARCO (DE); DAMBACH STEFAN (DE)); 18 July 2002 (2002-07-18) cited in the application the whole document	4
A	WO 02/073727 A (SHELL INT RESEARCH) 19 September 2002 (2002-09-19) cited in the application page 13, line 22 - page 15, line 29 claims; table 8	1
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2004

Date of mailing of the international search report

27/04/2004

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP 03/13633

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 101 28 530 A (BASF AG) 19 December 2002 (2002-12-19) cited in the application the whole document -----	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/13633

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 02055759	A 18-07-2002	BR 0206309 A CA 2434403 A1 WO 02055759 A2 EP 1352037 A2 US 2003052302 A1 BR 0207088 A CA 2438171 A1 WO 02073727 A1 EP 1360734 A1 US 2003047708 A1		10-02-2004 18-07-2002 18-07-2002 15-10-2003 20-03-2003 20-01-2004 19-09-2002 19-09-2002 12-11-2003 13-03-2003
WO 02055630	A 18-07-2002	DE 10063951 A1 BR 0116368 A CA 2430443 A1 CN 1481429 T CZ 20031709 A3 WO 02055630 A1 EP 1346004 A1 HU 0302317 A2 NO 20032794 A SK 7912003 A3 US 2004028971 A1		27-06-2002 28-10-2003 18-07-2002 10-03-2004 17-09-2003 18-07-2002 24-09-2003 28-10-2003 19-08-2003 04-11-2003 12-02-2004
WO 02073727	A 19-09-2002	BR 0206309 A BR 0207088 A CA 2434403 A1 CA 2438171 A1 WO 02055759 A2 WO 02073727 A1 EP 1352037 A2 EP 1360734 A1 US 2003047708 A1 US 2003052302 A1		10-02-2004 20-01-2004 18-07-2002 19-09-2002 18-07-2002 19-09-2002 15-10-2003 12-11-2003 13-03-2003 20-03-2003
DE 10128530	A 19-12-2002	DE 10128530 A1 CA 2449208 A1 WO 02101848 A2 EP 1399523 A2		19-12-2002 19-12-2002 19-12-2002 24-03-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen  
PCT/EP 03/13633

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K5/20 C09K5/10 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09K H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/055759 A (SHELL INT RESEARCH) 18. Juli 2002 (2002-07-18)	1-3,5-8
Y	Seite 5, Zeile 1 - Zeile 29 Seite 9, Zeile 23 - Seite 10, Zeile 9; Ansprüche 5-7	4
Y	WO 02/055630 A (BASF AG ; FIDORRA UWE (DE); BERGEMANN MARCO (DE); DAMBACH STEFAN (DE)); 18. Juli 2002 (2002-07-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	4
A	WO 02/073727 A (SHELL INT RESEARCH) 19. September 2002 (2002-09-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeile 22 - Seite 15, Zeile 29 Ansprüche; Tabelle 8	1
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20. April 2004

27/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl..  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

**INTERNATIONALER suchERCHENBERICHT**

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/13633

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	DE 101 28 530 A (BASF AG) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/13633

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02055759	A	18-07-2002	BR 0206309 A CA 2434403 A1 WO 02055759 A2 EP 1352037 A2 US 2003052302 A1 BR 0207088 A CA 2438171 A1 WO 02073727 A1 EP 1360734 A1 US 2003047708 A1	10-02-2004 18-07-2002 18-07-2002 15-10-2003 20-03-2003 20-01-2004 19-09-2002 19-09-2002 12-11-2003 13-03-2003
WO 02055630	A	18-07-2002	DE 10063951 A1 BR 0116368 A CA 2430443 A1 CN 1481429 T CZ 20031709 A3 WO 02055630 A1 EP 1346004 A1 HU 0302317 A2 NO 20032794 A SK 7912003 A3 US 2004028971 A1	27-06-2002 28-10-2003 18-07-2002 10-03-2004 17-09-2003 18-07-2002 24-09-2003 28-10-2003 19-08-2003 04-11-2003 12-02-2004
WO 02073727	A	19-09-2002	BR 0206309 A BR 0207088 A CA 2434403 A1 CA 2438171 A1 WO 02055759 A2 WO 02073727 A1 EP 1352037 A2 EP 1360734 A1 US 2003047708 A1 US 2003052302 A1	10-02-2004 20-01-2004 18-07-2002 19-09-2002 18-07-2002 19-09-2002 15-10-2003 12-11-2003 13-03-2003 20-03-2003
DE 10128530	A	19-12-2002	DE 10128530 A1 CA 2449208 A1 WO 02101848 A2 EP 1399523 A2	19-12-2002 19-12-2002 19-12-2002 24-03-2004